

3-乙酰乙酰基-4-羟基香豆素 希土配合物的合成和性质

蒋德炉* 朱广军

(南京理工大学化工学院, 南京 210014)

邓汝温 吴集贵

(兰州大学化学系, 兰州 730009)

本文报道了希土与 3-乙酰乙酰基-4-羟基香豆素(H_2aac)配合物的合成。其化学组成为 $Ln(Haac)_3 \cdot nH_2O$ (Ln 为 La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, n 为 1 或 2)。基于 $H-NMR$ 、IR 的结果, 提出了希土离子与配位体 4 位羟基氧与邻近羰基双齿配位结构。对 Nd^{3+} 及 Er^{3+} 配合物的超灵敏吸收带的形状和吸收强度等也作了讨论。

关键词: 希土 3-乙酰乙酰基-4-羟基香豆素 配合物 合成

过渡金属与 β 、 δ -三酮及邻二酮酚之类的配合物, 已有较广泛的研究。近年来有关希土与这类配体的配合物也有一些报道。Cea-Olivares^[1]曾报道了 β 、 δ -三酮希土配合物合成; Abid^[2]合成了 2-乙酰乙酰基苯酚的希土配合物。鉴于希土及 3-取代-4-羟基香豆素都具有抗凝血作用, 为了探讨它们形成配合物对抗凝作用的影响, 也为了进一步了解这类配合物的性质, 我们合成了希土配合物。

实 验 部 分

一、仪器和测试方法

元素分析用意大利 1106 型元素分析仪; 希土含量用 EDTA 滴定; 红外光谱用美国 Nicolet-170SX 型红外光谱仪, KBr 压片; 核磁共振用 FT-80A 型核磁共振仪; 热重用 DuPont-1090 型热分析仪; 电导率用 DDS-11A 型电导仪, 室温, 浓度在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右; 吸收光谱用岛津 UV-240 紫外可见分光光度计, 固体样品是将样品用石蜡调成糊状测定。

二、试剂的制备

氯化希土用纯度约 99.9% 的氧化希土制备。配体参考文献[3]合成。

三、配合物的合成

将 6mmol 配体(H_2aac)用稀氢氧化钠溶解, 再用稀盐酸调节 pH 在 6 左右, 在搅拌下慢慢加入含有 2mmol 略多的氯化希土水溶液, 即得到粉末状沉淀。放置约 2 小时后收集沉淀。产物置于 40℃ 左右的烘箱中烘至近干, 再放入盛有五氧化二磷的真空干燥器中, 干燥至恒重。收率在 90% 以上。

本文于 1994 年 1 月 17 日收到。

* 通讯联系人。

结 果 讨 论

一、配合物的组成和一般性质

配合物的组成分析及电导测定结果列于表 1。分析结果符合 $\text{Ln}(\text{Haac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 为 1 或 2)。配合物易溶于乙醇、丙酮、氯仿和二甲亚砜中, 在氘代氯仿中微溶, 不溶于苯、乙醚和四氯化碳。电导测定结果表明在无水乙醇中以非电解质形式存在。X-粉末衍射不出现衍射峰, 说明是无定形物。

表 1 组成分析和电导测定结果

Table 1 Results of Composition Analyses and Molar Conductivities

compound	Ln%	C%	H%	$\Lambda_{\text{M}} \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{La}(\text{Haac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.50(15.57)	51.96(52.47)	3.11(3.25)	4.73
$\text{Pr}(\text{Haac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.69(15.76)	52.96(52.35)	3.16(3.24)	4.54
$\text{Nd}(\text{Haac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.85(16.08)	51.95(52.16)	3.03(3.23)	5.06
$\text{Eu}(\text{Haac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.34(16.46)	50.40(50.71)	3.25(3.36)	5.06
$\text{Gd}(\text{Haac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.72(16.94)	50.01(50.42)	3.17(3.33)	6.68
$\text{Dy}(\text{Haac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.66(17.41)	49.71(50.13)	3.15(3.32)	4.48
$\text{Er}(\text{Haac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.86(17.83)	49.32(49.88)	3.09(3.30)	4.58

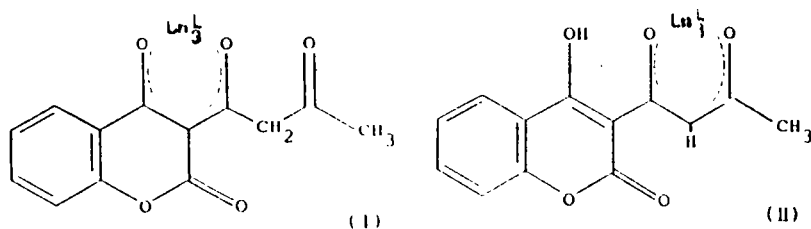
* In parentheses are calculated values.

二、红外光谱

配体在 1716cm^{-1} 有一强吸收。由于 2 位内酯的存在, 难以归属。希土配合物都在 1705cm^{-1} 、 1670cm^{-1} 两处有强吸收, 可以认为侧链没有烯醇化。配合物还有 1500cm^{-1} 、 1554cm^{-1} 和 1584cm^{-1} [4] 三个螯合环的特征吸收。另外配体出现的 1299cm^{-1} 、 822cm^{-1} 二个吸收峰在配合物中消失。可归因于 4 羟基上氢失去。在 3400cm^{-1} 附近的宽而强的吸收, 也证实了水的存在。

三、核磁共振氢谱

利用核磁共振可以方便地确定配体的存在。在氘代二甲亚砜中, 结果为 $\delta(\text{ppm})$: 2.10(3H, s, CH_3), 2.28(2H, s, CH_2), 7.10(1H, s, 4 位 O-H), 7.5~8.0(4H, m, C_6H_4)。说明是以非烯醇化方式存在。而在氘代氯仿中则不同: 2.17(3H, s, CH_3), 7.25(1H, s, $\text{CH}=\text{C}$), 14.2(1H, s, -O-H...O), 16.69(1H, s, O-H...O)。说明是以烯醇化形式。并且溶剂极性越小越易烯醇化。



配合物有二种可能的双齿螯合结构。在氘代二甲亚砜中, 核磁共振结果为 $\delta(\text{ppm})$: 2.05(6H, s, CH_2), 2.23(9H, s, CH_3), ~7.5(12H, m, C_6H_4), 3.85(~2H, s, H_2O), 其中重水交换, 3.85 小

峰消失,可归属为水峰。从结果可以看出,配合物具有(I)结构。另外配位水峰化学位移较平常水高,可以认为是配位的。

在氘代氯仿中,结果要复杂一些。 $\delta(\text{ppm})$: 1.95(略大于 $3\text{H}_2\text{s},\text{CH}_2$), 2.05($9\text{H}_2\text{s},\text{CH}_3$), 4.01($3\text{H}_2\text{s},\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CH}=\text{C}$), $\sim 7.5(12\text{H}_2\text{m},\text{C}_6\text{H}_4)$ 和 14.47($\sim 1.5\text{H}_2\text{s},\text{OH}\cdots\text{O}$)。4.01峰重水交换后部分(约一半)消失,说明是两种质子信号,将其归属为 H_2O 和双键上的质子峰。从以上结果说明只有大约一半是烯醇化的。另外,与配体比较,亚甲基峰和双键质子都向高场移动,其中后者移动了 3ppm,可能是由于螯环负电荷的屏蔽影响。

四、电子吸收光谱

紫外范围的吸收,主要是配体的吸收。配合物在无水乙醇中紫外吸收基本相似,但与配体及其钠盐有明显不同。说明形成配合物后,配体的电子结构发生了变化。

在可见和近红外范围,吸收主要是希土离子的 $f-f$ 电子跃迁。表 2 列出了镨、钕和铒配合物的吸收峰位置,并列出水合离子的值以作比较。结果表明形成配合物后,大部分吸收发生红移。这种现象被解释为电子云扩展效应。表中同时列出电子云扩张效应系数 β 、Sinha 参数 δ 和共价因子 $b^{1/2}$ 的测定结果。从较小的 δ 和 $b^{1/2}$ 值,说明了希土离子与配体主要是离子键结合。

表 2 镨、钕和铒配合物的 $f-f$ 电子跃迁吸收

Table 2 $f-f$ Electronic Transition Absorptions of Pr, Nd and Er Compounds

Ln^{3+}	$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ν (10^3 cm^{-1})	$\text{Ln}(\text{Haac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ν (10^3 cm^{-1})	transition	parameter
Pr ³⁺	16.98	16.88	$^3H_4 \longrightarrow ^1D_2$	$\beta = 0.9949$
	20.77	20.66	$\longrightarrow ^3P_0$	$\delta = 0.51$
	21.35	21.21	$\longrightarrow ^3P_1$	$b^{1/2} = 0.050$
	22.53	22.47	$\longrightarrow ^1I_6$	
Nd ³⁺	12.55	12.48	$^4I_{9/2} \longrightarrow ^4F_{5/2}$	$\beta = 0.9933$
	13.51	13.46	$\longrightarrow ^4F_{7/2}$	$\delta = 0.68$
	17.40	17.22	$\longrightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	$b^{1/2} = 0.058$
	19.19	18.97	$\longrightarrow ^4G_{7/2}$	
	19.54	19.49	$\longrightarrow ^4G_{9/2}$	
Er ³⁺	15.37	15.33	$^4I_{15/2} \longrightarrow ^4I_{9/2}$	$\beta = 0.9981$
	18.41	18.39	$\longrightarrow ^4S_{3/2}$	$\delta = 0.19$
	19.14	19.14	$\longrightarrow ^2H_{11/2}$	$b^{1/2} = 0.031$
	20.56	20.48	$\longrightarrow ^4F_{5/2}$	

对钕和铒配合物的超灵敏吸收带也作了测定。它们在丙酮、氯仿和乙醇溶液中吸收峰形状与固体配合物形状相同,表明溶液中离子配位环境与固相相近。另外我们还测定了加热失水和溶液中加入少量水后的吸收带形状变化。发现铒配合物的吸收带形状在上述条件下无明显变化,而钕配合物则有较明显变化。见图(1)。因此我们认为钕配合的水是配位水。另外从加水后形状与八配位的 β -二配合物相似来看^[5],可认为还可结合一分子水。而铒配合物中,水则为非配位水。

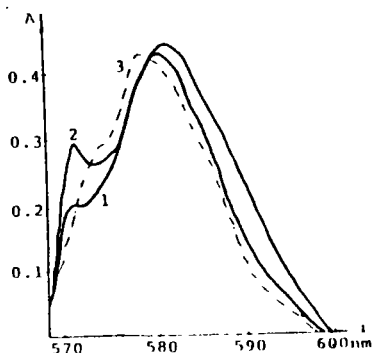


图1 钕配合物的超灵敏吸收带

Fig.1 Hypersensitive transition of Nd^{3+} complexes
 $(^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2})$
1. $\text{Nd}(\text{Haac})_3(\text{solid})$;2. $\text{Nd}(\text{Haac})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{in } \text{CHCl}_3)$;

3. 2 add a little water

五、热重分析

所有稀土配合物都在 75°C 附近有一与含水量相当的失重,说明在此范围失水。在 220°C 左右开始分解。

参 考 文 献

- [1] Cca-Olivares, R. et al, *Inorg. Chim. Acta*, **118**, 85(1986).
- [2] Abid, K. K. et al, *ibid*, **118**, 73(1986).
- [3] Murtafa, A. et al, *Tetradron*, **19**, 1831(1963).
- [4] Karraker, D. G., *Inorg. Chem.*, **6**, 1863(1967).

SYNTHESES AND PROPERTIES OF LANTHANIDE COMPOUNDS OF 3-ACETOACETYL-4-HYDROXYCOUMARIN

Jiang Delu

Zhu Guangjun

(Chemical Engineering School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014)

Deng Ruwen

Wu Jigui

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730009)

Lanthanide complexes of 3-acetoacetyl-4-hydroxycoumarin(H_2aac), $\text{Ln}(\text{Haac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$, $n = 1$ or 2) were prepared and characterized. Based on the results of IR and H-NMR, we suggest the possible coordination structure. The influence of water on the shapes of hypersensitive transitions of Nd and Er complexes indicated that the water coordinate to Nd^{3+} but not to Er^{3+} ion.

Keywords: lanthanide 3-acetoacetyl-4-hydroxycoumarin
coordination compound syntheses